

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009239500

WPI Acc No: 1992-366918/199245

XRAM Acc No: C92-162967

Thermoplastic moulding compsns. contg. two graft prods. from  
polybutadiene polymers - with as rubber latices, bimodal and monomodal  
rubber particle size distributions with improved notched impact strength

Patent Assignee: BUNA AG (BUNA )

Inventor: HAMANN B; HENKEL R; KOESSLER A; SCHELLENBERG J

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4113326	A	19921029	DE 4113326	A	19910424	199245 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4113326 A 19910424

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4113326	A		5	C08L-055/02	

Abstract (Basic): DE 4113326 A

Thermoplastic compsns. (I) consist of (a) 50-100 pts. mixt. of 55-99 pts. graft prod. (A) and 1-45 pts. graft prod. (B) and (b) 0-50 pts. copolymer of 60-80 pts. vinylaromatic hydrocarbon (II) and 20-40 pts. mono-olefinically unsatd. nitrile (III). Graft prod. (A) is obtd. from a butadiene polymer (IV) in form of a rubber latex with bimodal rubber particle size distribution, 20-60 pts. vol. (per 100 pts. vol. rubber) having particle size 90-180 nm and 20-45 pts. vol. having particle size 240-330 nm, while graft prod. (B) is obtd. from a (IV) in form of a rubber latex with monomodal rubber particle size distribution, 60-90 pts. vol. having particle size 40-90 nm. Component (a) contains 10-30 pts. (IV) and 70-90 pts. copolymer of 60-80 pts. of a (II) and 20-40 pts. of a (III) grafted on (IV) as elastic phase, with degree of grafting 0.01-0.

ADVANTAGE - (I) having improved notched impact strength, are obtd. simply, without extra process stages or use of special equipment.

Dwg.0/0

Title Terms: THERMOPLASTIC; MOULD; COMPOSITION; CONTAIN; TWO; GRAFT;  
PRODUCT; POLYBUTADIENE; POLYMER; RUBBER; LATEX; BI; MODE; MONO; MODE;  
RUBBER; PARTICLE; SIZE; DISTRIBUTE; IMPROVE; NOTCH; IMPACT; STRENGTH

Derwent Class: A18

International Patent Class (Main): C08L-055/02

International Patent Class (Additional): C08L-025/12

File Segment: CPI



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift  
10 DE 41 13 326 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 L 55/02  
C 08 L 25/12  
// C 08 L 51/04, C 08 F  
279/04

21 Aktenzeichen: P 41 13 326.9  
22 Anmeldetag: 24. 4. 91  
43 Offenlegungstag: 29. 10. 92

DE 41 13 326 A 1

71 Anmelder:  
Buna AG, O-4212 Schkopau, DE

72 Erfinder:  
Schellenberg, Jürgen, Dr.rer.nat., O-4070 Halle, DE;  
Henkel, Rüdiger, Dipl.-Chem.; Hamann, Bernd,  
Dr.rer.nat.; Kößler, Adolf, O-4090 Halle, DE

54 Thermoplastische Formmasse

- 57 Thermoplastische Formmasse, bestehend aus
- a) 50 bis 100 Teilen eines Gemisches aus einem Pfropfprodukt A und einem Pfropfprodukt B, enthaltend
    - 10 bis 30 Teile eines Butadienpolymerisates und
    - 70 bis 90 Teile eines auf die Elastphase pfropfpolymerisierten Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitril mit einem Pfropfgrad von 0,01 bis 0,7 und
  - b) 0 bis 50 Teilen eines Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitrils.
- Ziel der Erfindung sind thermoplastische Formmassen auf der Grundlage von Pfropfprodukten von vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen und monoolefinisch ungesättigten Nitrilen auf Polybutadienpolymerisate mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere einer erhöhten Kerbschlagbiegefestigkeit, bei verringertem Herstellungsaufwand.
- Das wird durch eine Formmasse erreicht, die das Pfropfprodukt A mit einer speziellen bimodalen Kautschukteilchengrößenverteilung und des Pfropfprodukt B mit einer speziellen monomodalen Kautschukteilchengrößenverteilung und ggf. ein spezielles Copolymerisat unter genau definierten Bedingungen enthält.

DE 41 13 326 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse, bestehend aus

- 5 a) 50 bis 100 Teilen eines Gemisches aus einem Pffropfprodukt A und einem Pffropfprodukt B, enthaltend
  - 10 bis 30 Teile eines Butadienpolymerisates und
  - 70 bis 90 Teile eines auf die Elastphase pffropfpolymerisierten Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitrils mit einem Pffropfgrad von 0,01 bis 0,7 und
- 10 b) 0 bis 50 Teilen eines Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitrils.

Für die Verbesserung der Zähigkeit von thermoplastischen Formmassen auf der Basis von Pffropfpolymerisaten von vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen und monoolefinisch ungesättigten Nitrilen auf Butadienpolymerisate, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt und deren Butadienpolymerisate in Form von Latices vorgelegt wurden, sind bei gleichem Kautschukgehalt der Formmasse verschiedene Möglichkeiten bekannt.

Eine Möglichkeit besteht darin, das in Form eines Latex vorgelegte Butadienpolymerisat in einer separaten Verfahrensstufe teilweise zu koagulieren und ggf. im Gemisch mit dem Ausgangspolybutadienlatex zur Pffropfpolymerisation einzusetzen (z. B. US 39 28 494). Von Nachteil ist dabei jedoch ein zusätzlicher technischer und Überwachungsaufwand für die Herstellung der teilweise koagulierten Latices und deren Abmischungen.

Eine weitere Möglichkeit stellen Vorgehensweisen dar, bei denen durch Emulsionspolymerisation hergestellte Pffropfpolymerisate von vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen und monoolefinisch ungesättigten Nitrilen auf Butadienpolymerisate mit entsprechenden durch andere Herstellungsverfahren wie z. B. Lösungs- oder Massepolymerisation erzeugten Produkten abgemischt werden (z. B. EP 1 90 884, J 78 29 353). Hierbei ist jedoch ein erhöhter Aufwand für Produkte, die nach unterschiedlichen Polymerisationstechnologien hergestellt werden müssen, erforderlich.

Schließlich sind Möglichkeiten bekannt, bei denen Formmassen durch Abmischen von Pffropfpolymerisaten vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe und monoolefinisch ungesättigter Nitrile auf Butadienpolymerisate, die in Form von feinteiligen Latices vorgelegt wurden, mit solchen Pffropfpolymerisaten auf der Basis von Polybutadien mit sehr großen mittleren Teilchengrößen (z. B. mehr als 1000 nm) erhalten werden können (z. B. EP 1 16 330, J 81 10 511, J 8 71 67 348). Diese Formmassen besitzen ebenfalls den Nachteil, daß zur Herstellung von Polybutadienlatices mit sehr großen mittleren Teilchendurchmessern ein hoher technischer Aufwand betrieben werden muß.

Ziel der Erfindung sind thermoplastische Formmassen auf der Grundlage von Pffropfprodukten von vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen und monoolefinisch ungesättigten Nitrilen auf Polybutadienpolymerisate mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften bei verringertem Herstellungsaufwand.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine thermoplastische Formmasse, bestehend aus

- 40 a) 50 bis 100 Teilen eines Gemisches aus einem Pffropfprodukt A und einem Pffropfprodukt B, enthaltend
  - 10 bis 30 Teile eines Butadienpolymerisates und
  - 70 bis 90 Teile eines auf die Elastphase pffropfpolymerisierten Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitrils mit einem Pffropfgrad von 0,01 bis 0,7 und
- 45 b) 0 bis 50 Teilen eines Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitrils

mit erhöhter Kerbschlagbiegefestigkeit, die sich nach vereinfachter Herstellungstechnologie ohne zusätzliche Verfahrensstufen und Einsatz von speziellen Anlagen herstellen läßt, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß

- 50 – das Pffropfprodukt A aus einem Butadienpolymerisat in Form eines Kautschuklatex mit einer bimodalen Kautschukteilchengrößenverteilung mit einem Volumenanteil von 20 bis 60 Teilen auf 100 Teile Kautschuk einer Teilchengröße von 90 bis 180 nm und mit einem Volumenanteil von 25 bis 45 Teilen auf 100 Teile Kautschuk einer Teilchengröße von 240 bis 330 nm und
- 55 – das Pffropfprodukt B aus einem Butadienpolymerisat in Form eines Kautschuklatex mit einer monomodalen Kautschukteilchengrößenverteilung mit einem Volumenanteil von 60 bis 90 Teilen auf 100 Teile Kautschuk einer Teilchengröße von 40 bis 90 nm erhalten wurden und
- das Gemisch aus A und B 55 bis 99 Teile A und 1 bis 45 Teile B enthält.

60 Der Erfindung gemäß kann als Butadienpolymerisat ein Butadienhomopolymerisat oder ein Butadiencopolymerisat verwendet werden. Erfindungsgemäß kann als vinylaromatischer Kohlenwasserstoff Styren und als monoolefinisch ungesättigtes Nitril Acrylnitril eingesetzt werden. Entsprechend der Erfindung kann die thermoplastische Formmasse zusätzlich zu den Pffropfpolymerisaten A und B und ggf. dem Copolymerisat noch Anteile von anderen bekannten Zusatzstoffen wie z. B. Gleitmitteln, Antioxidantien oder Entformungshilfsmitteln enthalten.

65 Durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise hinsichtlich der Zusammensetzung der Pffropfprodukte A und B sowie deren quantitativer Auswahl können thermoplastische Formmassen erhalten werden, die sich durch eine wesentlich höhere Kerbschlagbiegefestigkeit auszeichnen. Gleichzeitig weisen diese Formmassen gute verar-

beitungstechnische Eigenschaften auf.

Die Erfindung wird nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert.

#### Beispiel 1

Als Pffropfprodukt A wurde ein Pffropfpolymerisat, bestehend aus

- 15 Teilen eines Butadienhomopolymerisates und
- 85 Teilen eines auf die Elastphase pffropfpolymerisierten Copolymerisates aus 75 Teilen Styren und 25 Teilen Acrylnitril

mit einem Pffropfgrad von 0,3 und einer in der Tabelle 1 angegebenen bimodalen Teilchengrößenverteilung des in Form eines Latex vorgelegten Butadienhomopolymerisates verwendet.

Das Pffropfprodukt B enthielt

- 18,5 Teile eines Butadienhomopolymerisates und
- 81,5 Teile eines auf die Elastphase pffropfpolymerisierten Copolymerisates aus 75 Teilen Styren und 25 Teilen Acrylnitril

mit einem Pffropfgrad von 0,36 und einer in der Tabelle 1 angeführten monomodalen Teilchengrößenverteilung des in Form eines Latex vorgelegten Butadienhomopolymerisates. Das verwendete Copolymerisat enthielt

- 72 Teile Styren und
- 28 Teile Acrylnitril

und wies einen K-Wert nach Fickentscher von 56,4 auf.

Die Herstellung der Mischungen entsprechend den in der Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen unter Zusatz von

- 0,15 Teilen 4,4'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-m-kresol) und
- 0,25 Teilen 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol

auf 100 Teile Gemisch erfolgte in einem Zweischnellenknetzer bei 210°C und die Ermittlung der Eigenschaftskennwerte nach Herstellung der entsprechenden Prüfkörper nach der TGL 25 496.

Die erzielten Eigenschaften sind in der Tabelle 3 angegeben. Zur besseren Übersicht wurde die experimentell ermittelte Kerbschlagbiegefestigkeit der Formmasse ( $a_K$ ) bezogen auf die zu erwartende Kerbschlagbiegefestigkeit der Formmasse ( $a_K^0$ ), die entsprechend der Formel

$$a_K^0 = \frac{m^A \cdot a_K^A}{m^A \cdot a_K^A + m^B \cdot a_K^B}$$

aus den Kerbschlagbiegefestigkeiten der Pffropfprodukte A und B bzw. deren Abmischungen mit dem Copolymerisat ( $a_K^A$ ,  $a_K^B$ , m – entsprechende Massenbrüche) errechnet wurde aufgeführt.

Aus der Tabelle ist deutlich die wesentlich verbesserte Kerbschlagbiegefestigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse ( $a_K/a_K^0$ ) bei guten verarbeitungstechnischen Eigenschaften ersichtlich.

#### Beispiel 2

In diesem Beispiel wurden die Pffropfprodukte A und B des Beispiels 1 verwendet. Als Copolymerisat wurde ein Produkt, bestehend aus

- 76 Teilen Styren und
- 24 Teilen Acrylnitril

mit einem K-Wert nach Fickentscher von 56,6 ausgewählt.

Die Mischungen wurden analog dem Beispiel 1 nach den Angaben der Tabelle 2 gefertigt und die Eigenschaften der Formmassen in Tabelle 3 dargestellt. Hierbei wurde auch die Zusammensetzung des Pffropfproduktgemisches entsprechend den Werten der Tabelle 2 variiert. Auch hier zeigen sich die wesentlich verbesserten Kerbschlagbiegefestigkeiten der erfindungsgemäßen Formmassen unter Erhalt guter verarbeitungstechnischer Eigenschaften.

#### Beispiel 3

Die Pffropfprodukte A und B aus Beispiel 1 wurden analog dem genannten Beispiel in dem in der Tabelle 2 angegebenen Verhältnis ohne Zusatz eines Styren-Acrylnitril-Copolymerisates abgemischt und die Eigenschaften der erhaltenen Formmasse geprüft. Aus den Ergebnissen der Tabelle 3 ist auch bei diesem Beispiel die verbesserte Kerbschlagbiegefestigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse bei guter Fließfähigkeit ersichtlich.

## Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Die in Beispiel 1 angeführten Pfröpfprodukte wurden mit dem Styren-Acrylnitril-Copolymerisat des Beispiels 2 nach den Angaben des Beispiels 1 und der Tabelle 2 abgemischt, wobei ein erhöhter Anteil an Styren-Acrylnitril-Copolymerisat in die Formmasse eingebracht wurde. Wie aus den Ergebnissen der Tabelle 3 ersichtlich ist, führt diese nicht erfindungsgemäße Vorgehensweise zu keiner Verbesserung der Kerbschlagbiegefestigkeit der Formmasse und damit nicht zu dem gewünschten erfindungsgemäßen Effekt.

## Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Die Formmasse wurde in der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung aus den Pfröpfprodukten A und B und dem Styren-Acrylnitril-Copolymerisat des Beispiels 1 in der dort beschriebenen Verfahrensweise hergestellt und die erhaltenen Prüfergebnisse in Tabelle 3 dargelegt. Dabei wurde ein gegenüber der erfindungsgemäßen Lösung erhöhter Anteil an Pfröpfprodukt B eingesetzt. Die erhaltenen Prüfergebnisse belegen eindeutig, daß diese nicht erfindungsgemäße Vorgehensweise zu keiner Verbesserung der Kerbschlagbiegefestigkeit der Formmasse und somit nicht zu dem gewünschten erfindungsgemäßen Effekt führt.

Tabelle 1

## Teilchengrößenverteilungen der Polybutadienlatices

Polybutadienlatex für Pfröpfprodukt	mittlere Teilchen- größe der Volumen- verteilung (nm)	Volumenanteil (Teile je 100 Teile Polybutadien)		
		40—90 nm	90—180 nm	240—330 nm
A	187	—	41,3	30,7
B	75	73,6	—	—

Tabelle 2

## Zusammensetzung der Formmassen

Beispiel	Abmischung	Copolymerisat (Teile)	Pfröpfprodukt- gemisch (Teile)	Pfröpfproduktgemisch, bestehend aus Pfröpfprodukt a (Teile)	
1	a	40	60	—	100
	b	40	60	100	—
	c	40	60	66,7	33,3
2	a	40	60	—	100
	b	40	60	100	—
	c	40	60	70	30
	d	40	60	80	20
	e	40	60	90	10
3	a	—	100	—	100
	b	—	100	100	—
	c	—	100	90	10
4	a	60	40	—	100
	b	60	40	100	—
	c	60	40	90	10
5	a	40	60	50	50

Tabelle 3

## Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	Abmischung	$a_K^0/a_K^0$ 20°C	$a_K/a_K^0$ 20°C	Schmelzindex 200°C, 212 N (g/10 min)	Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )
1	c	1	1,14	44,9	49,8
2	c	1	1,18	31,2	53,2
	d	1	1,21	30,6	52,5
	e	1	1,18	28,8	51,9
3	c	1	1,03	19,1	39,3
4	c	1	0,95	—	—
5	a	1	0,87	—	—

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, bestehend aus
  - a) 50 bis 100 Teilen eines Gemisches aus einem Pffropfprodukt A und einem Pffropfprodukt B, enthaltend
    - 10 bis 30 Teile eines Butadienpolymerisates und
    - 70 bis 90 Teile eines auf die Elastphase pffropfpolymerisierten Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitrils
  - b) 0 bis 50 Teilen eines Copolymerisates aus 60 bis 80 Teilen eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 20 bis 40 Teilen eines monoolefinisch ungesättigten Nitrils,
 gekennzeichnet dadurch, daß
  - das Pffropfprodukt A aus einem Butadienpolymerisat in Form eines Kautschuklatex mit einer bimodalen Kautschukteilchengrößenverteilung mit einem Volumenanteil von 20 bis 60 Teilen auf 100 Teile Kautschuk einer Teilchengröße von 90 bis 180 nm und mit einem Volumenanteil von 25 bis 45 Teilen auf 100 Teile Kautschuk einer Teilchengröße von 240 bis 330 nm und
  - das Pffropfprodukt B aus einem Butadienpolymerisat in Form eines Kautschuklatex mit einer monomodalen Kautschukteilchengrößenverteilung mit einem Volumenanteil von 60 bis 90 Teilen auf 100 Teile Kautschuk einer Teilchengröße von 40 bis 90 nm erhalten wurden und
  - das Gemisch aus A und B 55 bis 99 Teile A und 1 bis 45 Teile B enthält.
2. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Butadienpolymerisat ein Butadienhomopolymerisat verwendet wird.
3. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Butadienpolymerisat ein Butadiencopolymerisat verwendet wird.
4. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als vinylaromatischer Kohlenwasserstoff Styren eingesetzt wird.
5. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als monoolefinisch ungesättigtes Nitril Acrylnitril eingesetzt wird.

— Leerseite —